

Requested Patent: JP11330023A  
Title: WAFER CLEANING ;  
Abstracted Patent: JP11330023 ;  
Publication Date: 1999-11-30 ;  
Inventor(s): AOKI HIDEMITSU; YAMAZAKI SHINYA ;  
Applicant(s): NEC CORP ;  
Application Number: JP19980138365 19980520 ;  
Priority Number(s): ;  
IPC Classification: H01L21/304 ; H01L21/304 ; H01L21/3205 ;  
Equivalents: JP3111979B2, TW414966

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent contamination caused by various kinds of metals (Cu, W and so on) by processing of first stage particle rejection in an alkaline or hydrogen reducing atmosphere which cleans with ammonia solution and so on which has a specific density and by a second stage processing in an acid atmosphere, which cleanses by such solvent having a specific density of polycarbon acid and so on having a forming ability of copper and chelate.

**SOLUTION:** In this wafer cleaning method, after copper film making is made on a surface of a wafer including an interlayer insulating film, a first stage particle rejection processing where one of cleaning liquid of ammonia having a density of 0.0001 to 0.5 weight %, pure water, an electrolyte which is obtained at a cathode electrode side by electrolyzing solvent having an ammonia density of 0.5 or lower weight % is used to clean is performed in an alkaline or a hydrogen reducing atmosphere. Next, a second stage which cleanses by using at least one of solvent having a density of 0.01 to 7 weight % of polycarboxylic acid having the ability to form copper and chelate, those ammonium chloride and so on in an acid atmosphere.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-330023

(43)公開日 平成11年(1999)11月30日

(51)Int.Cl.<sup>a</sup>

H 01 L 21/304  
6 2 1  
6 4 7  
21/3205

識別記号

F I

H 01 L 21/304  
6 2 1 D  
6 4 7 Z  
21/88

M

審査請求 有 請求項の数 8 OL (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平10-138365

(22)出願日

平成10年(1998)5月20日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 青木 秀充

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 山崎 進也

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

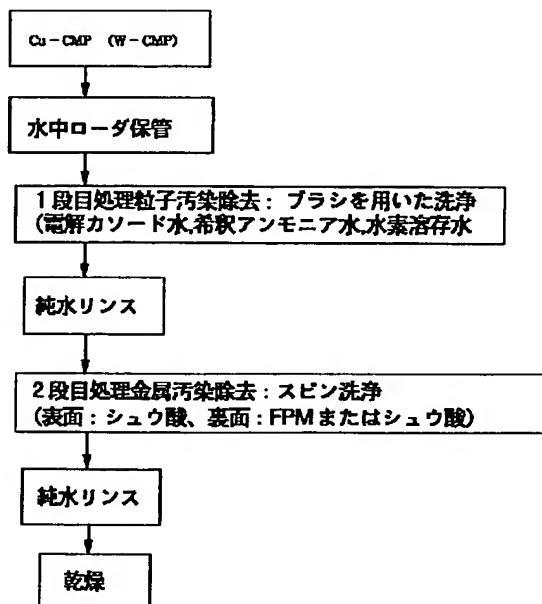
(74)代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54)【発明の名称】 ウエハの洗浄方法

(57)【要約】

【課題】 ウエハ上に形成される、ULSIにおける高速ロジックのためのCu配線やWアラグの形成に必要なCMP処理の後、配線やアラグを傷めることなくCu膜残りをはじめとする金属汚染を効果的に除去、防止する方法を提供する。

【解決手段】 CMP処理の後、表面に水を保った状態で、あまり時間をおくことなくアンモニア水、電解カソード水または溶存水素水でブラシによる洗浄を行なう1段目アルカリ霧囲気洗浄を行なった後、シュウ酸に代表されるキレート形成性ポリカルボン酸、それらのアンモニウム塩、ポリアミノカルボン酸の少なくとも1つを含む洗浄液でスピinn洗浄もしくはブラシによる洗浄を行なう2段目酸霧囲気洗浄を行ない、必要に応じ2段目処理の際に裏面をフッ酸と過酸化水素とを含む洗浄液で処理することでCu膜や金属汚染を除去することによって達成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層間絶縁膜を含んだウエハの表面に銅を成膜した後、酸化剤を含む研磨剤を用いて化学的機械的研磨処理を加えたものに対し洗浄する工程において、濃度が0.0001～0.5重量%のアンモニア水、純水もしくはアンモニア濃度0.5重量%以下の水溶液を電解しカソード電極側に得られた電解液、および純水もしくはアンモニア濃度0.5重量%以下の水溶液に水素を溶存させた液のいずれか1つの洗浄液を用いて洗浄を行なう、アルカリもしくは水素還元雰囲気の1段目粒子除去処理と、銅とキレート形成能力を有するポリカルボン酸、それらのアンモニウム塩およびポリアミノカルボン酸の少なくとも1つを含む濃度0.01～7重量%の水溶液を用いて洗浄を行なう酸霧囲気の2段目処理をこの順番に組み合せて行なうことを特徴とするウエハの洗浄方法。

【請求項2】 上記2段目処理に用いる該洗浄液に用いられる上記ポリカルボン酸がショウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸およびマロン酸のいずれか1つ以上のものであり、または上記アンモニウム塩がこれらの酸の塩であることを特徴とする請求項1記載のウエハの洗浄方法。

【請求項3】 上記ポリカルボン酸がショウ酸であることを特徴とする請求項1または2記載のウエハの洗浄方法。

【請求項4】 層間絶縁膜を含んだウエハの表面にタンクスチルを成膜した後、酸化剤を含む研磨剤を用いて化学的機械的研磨処理を加えたものに対し洗浄する工程において、濃度が0.0001～5重量%のアンモニア水、純水もしくはアンモニア濃度5重量%以下の水溶液を電解しカソード電極側に得られた電解液、および純水もしくはアンモニア濃度5重量%以下の水溶液に水素を溶存させた液のいずれか1つの洗浄液を用いて洗浄を行なう、アルカリもしくは水素還元雰囲気の1段目粒子除去処理と、ショウ酸、ショウ酸アンモニウムおよびポリアミノカルボン酸の少なくとも1つを含む濃度0.01～7重量%の水溶液を用いて洗浄を行なう酸霧囲気の2段目処理をこの順番に組み合せて行なうことを特徴とするウエハの洗浄方法。

【請求項5】 上記1段目処理に用いる洗浄液が電解液もしくは水素溶存液であって、その酸化還元電位が、塩化銀を参照電極としたとき-1000～-300mVであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のウエハの洗浄方法。

【請求項6】 上記のウエハに用いられる層間絶縁膜が珪素酸化膜であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のウエハの洗浄方法。

【請求項7】 上記のウエハに用いられる層間絶縁膜が低誘電率膜であり、上記1段目処理に用いる電解液もしくは水素溶存液が純水を原料とすることを特徴とする請

求項1ないし5のいずれかに記載のウエハの洗浄方法。

【請求項8】 配線構造物形成面の酸霧囲気洗浄処理に加えて他方の面をフッ化水素および過酸化水素を含む水溶液を用いて洗浄することを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載のウエハの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面洗浄装置による水溶液を用いた洗浄方法に関し、特に半導体装置の製造工程で用いられる表面洗浄装置による水溶液を用いた洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ロジック系デバイスの高速化のためには、低抵抗でEM耐性のあるCu配線が必要となっている。Cu配線はCu膜のドライエッチングが困難なことから、化学的機械的研磨すなわちCMPを用いて溝配線を形成しなければならない。この処理を以下Cu-CMPと呼ぶが、その後処理として、Cu配線部分を不必要なエッティングにより劣化させることなく、表面に残留する研磨粒子とCu汚染(Fe, Ca, K等の金属汚染も)を除去する必要がある。これは、表面に残留するCu微粒子が電界ストレスや熱ストレスで内部に拡散し、デバイス動作に悪影響を及ぼすおそれがあるためである。(図1)さらに、製造ラインでのクロス汚染を防止するためにも重要であり、今後DRAMとロジックの混載デバイスを製作する上で必要な技術となる。

【0003】Cu-CMPの後洗浄についての従来例は特になく、ここでは、メタルCMPの後洗浄の一例としてタンクスチルを対象とする、W-CMP後洗浄を例にとりながら同時にCu-CMPについて説明する。W(Cu)-CMPは、過酸化水素水と酸化剤の混合溶液にアルミニナ粒子もしくはシリカ粒子を加えた溶液が研磨剤として使用されている場合が多く、CMP後のウエハ表面にはアルミニナ粒子もしくはシリカ粒子が30000個/wafer以上残りし、Cu汚染も $10^{12}$ atoms/cm<sup>2</sup>以上残る。

【0004】また、CuはメッキまたはCVDで成膜されることが多く、ウエハの裏面にCu膜が付着する可能性がある。したがって、Cu-CMP後処理では上述の金属汚染のみならず、裏面に付着しているCu膜の除去も必要になる。

【0005】従来、酸化膜のCMPでは金属除去にDHF(希釈フッ酸)が使用されてきたが、表1に示すようにDHFを使用するとTiが選択的に高速でエッティングされることがわかっている。本発明の対象となるウエハにおいて、Tiはバリア膜として、WプラグやW配線では単体Tiもしくは窒化物TiNの形で一般的に用いられ、Cu配線にもTaと並びよく用いられる。このため本発明においては、DHFの使用は、とりわけW-CMP後の洗浄液として使用することは困難である。W-C

MPの後洗浄では、1段目処理では粒子を除去するため、アンモニア水（0.1～2重量%）を用いてブラシによる洗浄を施し、2段目処理では金属汚染を除去するためにクエン酸によるスピン洗浄を施すことがI. J.

Malik et al.: MRS. Symp. Proc. Vol. 38  
6, p. 109 (1995)に報告されている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来技術は以下のようないくつかの問題点がある。

【0007】アンモニア水（0.1～2重量%）を用いてブラシ洗浄を施すことによって残留粒子は除去できるが、表面に露出しているCu配線部分がエッチングされ、Cu膜に多くのピットが生じる。これは、アンモニア水がCuとアンモニア錯体を形成してCuが溶解するためであり、特に、Cu膜は多結晶であるため、グレイン部分でのエッチング速度が大きくピットを生じる。

【0008】したがって、CMP後、基板表面に露出するCu配線をエッチングすることなく、Cu汚染および裏面のCu膜を除去する洗浄処理が必要となる。

【0009】W-CMP後洗浄でクエン酸を使用する方法では、表1に示すようにWやバリア膜（Ti, TiN）はエッチングされない。しかし、Feをはじめとする金属汚染の除去性能を得るためにには、かなり高濃度で使用しなければ効果が得られない（図10）。従って、薬液コストがかかり、廃液の薬液濃度も高くなる。特に、有機薬液であるため廃液のTOC（全カーボン量）が増加する問題がある。

#### 【0010】

【発明を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み銳意検討した結果、ブラシによる第1段洗浄のための純水電解カソード水または希釈アンモニア水の濃度を低く抑えることによって、表面に露出しているCu配線部分がエッチングされたり、Cu膜にピットを生じることなく、残留粒子を効果的に除去することができるを見出した。また、シュウ酸洗浄を用いることにより、Cu配線部分をエッチングすることなく、Cu汚染を充分除去できることと、さらに、K, Ca, Fe等に対しても残留金属濃度を低減することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】第1の発明は、層間絶縁膜を含んだウエハの表面に銅を成膜した後、酸化剤を含む研磨剤を用いて化学的機械的研磨処理を加えたものに対し洗浄する工程において、濃度が0.0001～0.5重量%のアンモニア水、純水もしくはアンモニア濃度0.5重量%以下の水溶液を電解しカソード電極側に得られた電解液、および純水もしくはアンモニア濃度5重量%以下の水溶液に水素を溶存させた液のいずれか1つの洗浄液を用いて洗浄を行なう、アルカリもしくは水素還元雰囲気の1段目粒子除去処理と、シュウ酸、シュウ酸アンモニウムおよびポリアミノカルボン酸の少なくとも1つを含む濃度0.01～7重量%の水溶液を用いて洗浄を行なう酸霧雰囲気の2段目処理をこの順番に組み合せて行なうことを特徴とするウエハの洗浄方法である。

【0012】第2の発明は、層間絶縁膜を含んだウエハの表面にタンクステンを成膜した後、酸化剤を含む研磨剤を用いて化学的機械的研磨処理を加えたものに対し洗浄する工程において、濃度が0.0001～5重量%のアンモニア水、純水もしくはアンモニア濃度5重量%以下の水溶液を電解しカソード電極側に得られた電解液、および純水もしくはアンモニア濃度5重量%以下の水溶液に水素を溶存させた液のいずれか1つの洗浄液を用いて洗浄を行なう、アルカリもしくは水素還元雰囲気の1段目粒子除去処理と、シュウ酸、シュウ酸アンモニウムおよびポリアミノカルボン酸の少なくとも1つを含む濃度0.01～7重量%の水溶液を用いて洗浄を行なう酸霧雰囲気の2段目処理をこの順番に組み合せて行なうことを特徴とするウエハの洗浄方法である。

【0013】なお、上記いずれの発明においても、酸化剤としては過酸化水素、硝酸鉄、またはこれら2つを含む、混合水溶液であることが好ましい。

【0014】また、上記いずれの発明においても、1段目処理に用いる洗浄液が電解液もしくは水素溶存液であるときは、その酸化還元電位が、塩化銀を参照電極としたとき-1000～-300mVであることが好ましく、より好ましくは-800～-600mVである。

【0015】さらに、上記いずれの発明においても、ウエハの層間絶縁膜にはSi酸化膜の他に低誘電率膜を用いることができる。ただし、この場合、洗浄液は純水を原料とする電解液もしくは水素溶存液であることが好ましい。

【0016】第3の発明は、上記2つの発明の洗浄方法において、配線構造物形成面の酸霧雰囲気洗浄処理に加えて他方の面をフッ化水素および過酸化水素を含む水溶液を用いて洗浄することを特徴とするウエハの洗浄方法である。

【0017】なお、この場合、フッ化水素の濃度は0.5～5重量%が好ましく、より好ましくは1～2重量%である。また、過酸化水素の濃度も0.5～5重量%が好ましく、より好ましくは1～2重量%である。

【0018】これら第1から第3の発明において、上記の1段目処理時間は20秒～60秒であることが好ましい。また上記2段目処理時間は15秒～60秒であることが好ましい。

【0019】すなわち本発明は、ウエハの表面に低抵抗でEM耐性のあるCu配線および、WプラグやW配線を可能にするCMP処理後の洗浄において、希薄電解カソード水または希釈アンモニア水と、シュウ酸とを統合して用いることにより、配線部分、とりわけCu配線部分のエッチングと、非配線部分におけるCuその他のによる汚

染とともに防止し、ロジック系デバイスの高速化を容易にする手段を提供することを特徴とするものである。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】まず、洗浄の対象となる、メッキまたはCVDでCu成膜したウエハにCMP（化学的機械的研磨）処理を施した後、粒子汚染除去を行なったウエハの状態を図1に示す。

【0021】ウエハはSi基板4の上に層間絶縁膜3、その上にあらかじめ形成された配線溝上を覆うバリア膜2、そしてバリア膜の外側に接してCu配線1が形成されている。

【0022】層間絶縁膜3には従来から用いられてきているSi酸化膜の他に、デバイスをより高速化するため、層間絶縁膜3の静電容量Cを低減することのできる低誘電率の膜素材を利用することができる。これらは比誘電率が従来のSi酸化膜( $k=3.9\sim4.2$ )より低い( $k=1.8$ から高いものでも $k=3.5$ )。利用可能な例を挙げれば、ベンゾシクロブテン(PCB)膜、パリレン(Parylene)-N膜、サイトップ(CYTOP)膜などの有機膜、ゼログル(Xerogel)膜、HSQ(Hydrogen Silsesquioxane)膜などの無機膜、HMO(Hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ )) / Methylsilane-based CVD膜などの有機無機複合膜がある。そのなかでも、HSQ膜( $k=2.8\sim3.2$ )は性能がより安定し、好適に用いられる。

【0023】バリア膜2にはTa、TiNなどが好適に用いられ、PVD、CVD等の方法によって膜堆積される。膜2の形成後、Cuが埋設される。このとき、CVD、PVD、メッキ等の方法が用いられる。Cu埋設後、余分のCu膜およびバリア膜2を、層間絶縁膜3が露出するまで研磨粒子7aと酸化剤を含む研磨剤で化学的機械的研磨、すなわちCMPを行なうことで、Cu層同士が表面において層間絶縁膜により絶縁され、Cu配線1が形成される。

【0024】Cu-CMPでは、酸化剤、例えば過酸化水素水や硝酸鉄などを含んだ溶液にアルミナ粒子を加えた溶液が研磨剤として使用されている場合が多く、この場合CMP後のウエハ表面にはアルミナ粒子7a、7b(30000個/wafer以上)が残る。そして、ウエハ表面には $10^{12}$ atoms/cm<sup>2</sup>以上のCu汚染6aが見られ、(研磨液にK, Feが含まれる場合にはFe, K汚染も生じる。ウエハ裏面には、Cu成膜時にCu膜が付着して $10^{14}$ atoms/cm<sup>2</sup>以上のCu汚染6bまたはCu膜5が存在する。これらの粒子汚染および金属汚染を、Cu配線にダメージを与えることなく洗浄することが求められている。ウエハに付着している研磨剤由來の残存アルミナ粒子は、ブラシ洗浄でも除去はできる。一方、Cuをはじめとする他の金属汚染成分の除去は化学的方法によらなければならない。さらに、このときCu配線部分を損傷してはならない。したがって、この両者はそれぞれ別々の段階を踏む必要がある。

【0025】そこでまず、第1段洗浄として残存アルミナ粒子の除去について述べる。上記の通り、アルミナ粒子は機械的ブラシ洗浄だけでも除去可能である。しかしながら、洗浄技術として重要なことは脱離した粒子の再付着をいかに防ぐかということにある。粒子の再付着を抑制するためには、ウエハ(またはブラシ)と粒子の表面電位を同符号にし、両者を電気的に反発させる必要がある。洗浄液にアルカリ性溶液を用いると、ウエハと粒子の表面電位はともに負となり反発し合うため再付着を抑制することができる。

【0026】半導体に汚染を引き起こすことがないアルカリ溶液は、アンモニア水しかないが、次式に示すようにCuは高濃度のアンモニア水と容易に錯体を形成して溶解するため、洗浄に適用できるアンモニア水の濃度(pH値)には制限がある。 $Cu + 1/2O_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$ (1)アンモニア水そのまま用いる場合は、濃度を0.0001~0.5重量%の範囲に留めることで、Cuと錯体を形成する量を少なくしてCu配線部分のエッチングを抑制できる。これでも十分な洗浄力があり、発明の目的を達成することは可能である。

【0027】ただし、より大きな洗浄の効果を期待する場合は、上記に述べたように錯体形成によるCuの溶解を抑制する上でpHに制限が加わるため、pH制御以外の方法で洗浄溶液の表面電位を制御する必要がある。その手段の一つが、pHが中性領域でありながら表面電位を制御できる電解カソード水の適用である。

【0028】上記電解カソード水を得るための生成装置としては、一般的に使用されている二槽式電気分解方式があることは、1985年発行の電気化学便覧第4版のp.277等にすでに紹介されている。純水の電気分解にはこれを改良した特殊な装置が使われる。

【0029】電解カソード水の原水、すなわち純水またはアンモニウムイオンを少量(0.5重量%以下)含む水は各電解槽に送られ、そこで直流電圧を印加することで電気分解される。陰極側から得られる電解カソード水はpHが中性~弱アルカリ性でありながら、陰極で発生する活性水素により高い還元性を有するため、Cu膜をエッチングすることなく、しかも高濃度のアンモニア水と同等に、ウエハと粒子の表面電位をともに負電位として再付着を抑制することができる。

【0030】また、上記電解カソード水では水素が発生し、溶存していることが明らかにされている。そこで、発明者は、電解カソード水の原水と同様の純水またはアンモニウムイオンを少量(0.5重量%以下)含む水に水素をパブリングなどにより溶存させた水溶液を製造し、電解カソード水などの上記洗浄液と同等の結果を得ている。

【0031】なお、酸化還元電位は、塩化銀を参照電極としたときいずれの場合も-1000~-300mVであ

ことが好ましく、より好ましくは-800~-600 mVである。また、電解カソード水および溶存水素水に含まれるアンモニア濃度は、好ましくは0.0005~0.01%であり、水素溶存量は好ましくは0.1~1.0 ppmである。すなわち、上記処理により、表面に露出しているCu配線部分がエッチングされたり、Cu膜にピットを生じることなく(図5)、残留粒子を効果的に除去(100個/wafer以下、図6)することができる。

【0032】なお、粒子除去で、Cu溶解抑制の観点から適用した希釈アンモニア水は、Cuと錯体を形成しな

い濃度で適用されているため、CMP後表面に残留するCu汚染(主に酸化物)を充分する除去する能力はない。したがって、Cu汚染は別途選択的に、すなわち2段目処理で除去する。

【0033】また、層間絶縁膜3として従来からのSi酸化膜以外の低誘電率膜を用いる場合、一般にアンモニア水使用によるエッチングや性能低下のおそれがあるため、このとき用いる洗浄液としては純水電解カソード水もしくは溶存水素水が好ましい。(表1)

【0034】

【表1】

表1 HSQ膜のエッチングレートと膜比誘電率の変化

洗浄液種類	エッチングレート(Å/min)		膜比誘電率の変化	
	HSQ膜	SiO膜	処理前	処理後
NH <sub>4</sub> OII(pH:9)	40	2	2.9	4.2
純水電解カソード水	<1	<1	2.9	2.9
溶存水素水	<1	<1	2.9	2.9
シュウ酸(1%)	<1	<1	2.9	2.9

2段目洗浄処理は、配線構造物形成面の金属汚染を除去する銅キレート形成性ポリカルボン酸(0.05~7重量%、例えばシュウ酸)洗浄と、配線構造物形成面の反対側の面にCu膜残りが存在する場合に適用されるFPM(フッ酸過酸化水素水混合液)洗浄からなる。洗浄方法は、スピニ洗浄が好ましいが、ブラシによる機械的な洗浄を用いても良い。

【0035】シュウ酸洗浄は、Cu配線部分をエッチングすることなく、Cu汚染を充分除去できる(図7)。これは、Cu-CMPで生成したCu汚染(CuOx)と効果的にキレート錯体を形成する能力があるからである。一方、Cu膜は金属結合しているため錯体を形成しにくくエッチングされない。バリア膜であるTiN、Ta、Ta<sub>x</sub>N、Ta<sub>x</sub>SiNはシュウ酸と錯体を形成しないためエッチングされることはない。したがって、Cu配線とバリア膜をエッチング(劣化)することなく、選択的に表面に残留するCu汚染を除去することができる。また、層間絶縁膜に低誘電率絶縁膜を用いた場合も従来からのSi酸化膜と同様、洗浄時にエッチングされないことが表1に示されている。また、図8に示す実験結果は、Cuのみならず、K、Ca、Fe等に対しても2×10<sup>10</sup>atoms/cm<sup>2</sup>以下に残留金属濃度を低減することができることを示している。裏面側に、Cu膜の付着がない場合は、表、裏両面にシュウ酸水溶液を用いても良い。また、この時の薬液は、シュウ酸と同様のキレートを形成するポリカルボン酸類、並びにそのアンモニウム塩(シュウ酸塩を含む)、ポリアミノカルボン酸類の少なくとも1つを含有する薬液でも良い。シュウ酸の代わりに用いられるポリカルボン酸としては、例えば、クエ

ン酸、(D,L)-酒石酸、マロン酸、リンゴ酸、が好適に用いられ、またこれらのアンモニウム塩も用いられる。これらよりやや活性は劣るが、コハク酸もキレート活性を有し、やや時間を延ばすことでも十分な洗浄能力を持つ。

【0036】以上述べた理由により、本洗浄プロセスを用いることによって、ウエハの表面はCu配線にダメージを与えることなく、粒子汚染とCu汚染をはじめとする金属汚染を除去することができる。

【0037】しかし、Cu成膜のプロセスで裏面にCu膜が付着している場合がある。この場合、裏面に関しては金属汚染だけでなく、余分なCu膜も除去する必要がある。この場合、表面に前記シュウ酸洗浄を施す一方、裏面にはFPM(フッ酸過酸化水素水混合液、HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1~10:1~10:200)でCu汚染ならびに余分なCu膜を除去する。FPMは金属結合しているCu膜を酸化し溶解する能力を有するため、効果的に溶解除去できる。ただし、DHF(フッ酸水溶液)ではCuがイオン化しないため除去効果がない。

【0038】裏面側に洗浄液としてFPM(フッ酸過酸化水素水混合液)を適用することによって、ウエハ裏面(実験結果図10)のCu濃度を2×10<sup>10</sup>atoms/cm<sup>2</sup>以下に、その他の金属汚染(K、Fe等)も同じく2×10<sup>10</sup>atoms/cm<sup>2</sup>以下に低減できている。本洗浄プロセスを用いることで、ウエハの表面はCu配線とバリアメタル(TiN、Ta、Ta<sub>x</sub>N、Ta<sub>x</sub>SiN等)にダメージを与えることなく、研磨粒子およびCuをはじめとする金属汚染を効果的に除去でき、更に裏面の余分なCuを除去することができる。

【0039】次に、従来例としても引用されている、C

VD、スパッタ等でW成膜したウエハをCMPした後、粒子汚染除去を行なったウエハの状態を図2に示す。

【0040】ウエハはSi基板4に接して表面を覆う層間絶縁膜3、層間絶縁膜3上にあらかじめ形成された配線溝上を覆う配線膜(A1、Cu)12、バリア膜(TiN、Ti)11、そしてバリア膜の外側に接して形成されたWアラグ10からなる。

【0041】層間絶縁膜3にはSi酸化膜のほかに低誘電率膜、とりわけHSQ膜が好適に用いられる。W-CMPでは、過酸化水素水と硝酸Feを含む酸化剤の混合溶液にシリカ粒子を加えた溶液が研磨剤として使用されている場合が多く、CMP後のウエハ表面にはシリカ粒子9a、9b(30000個/wafer以上)が残留する。そして、ウエハ表面には $10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>以上のFe汚染8a(研磨液によってはK、Cu等の汚染8bも)が生じる。

【0042】これらの粒子汚染および金属汚染を、Wアラグ、W配線にダメージを与えることなく洗浄することが求められている。基本的にはCu-CMP後の洗浄処理と同様の手順でよい。

【0043】1段目処理では粒子を除去するために、アンモニア水(0.0001~5重量%)、あるいは電解カソード水もしくは溶存水素水(アンモニア濃度:0~5重量%)を用いてブラシによる洗浄を施す。W-CMP

後洗浄の場合は、Wが比較的濃厚なアンモニアに対しても溶解しないため、Cuの場合ほど細かく注意を払う必要はない。

【0044】2段目処理では金属汚染を除去するためにシュウ酸水溶液(0.01~5重量%)による洗浄を施す。この時の薬液は、シュウ酸、シュウ酸アンモニウム、ポリアミノカルボン酸類の少なくとも1つを含有する薬液でも良い。ただし、クエン酸は従来例に示されたように使用できない。洗浄方法は、スピンドル洗浄が好ましいが、ブラシによる洗浄を用いても良い。また、Cu-CMP後洗浄と同様に裏面にFPMを適用しても良い。

【0045】W-CMPでは研磨液に硝酸Feを含むものが多用されているため、 $10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>以上のFe汚染を効果的に除去する必要がある。Si酸化膜表面に残留するFeはFeOxの形になっているため、シュウ酸のキレート効果によって容易に錯体を形成し、除去することができる。しかも、従来からW-CMPで報告されているクエン酸と比較してかなり低濃度で充分な除去効果が得られる。(図11)この場合、金属結合しているアラグのWやバリア膜のTi、TiNとは錯体を形成しないため、エッチングされることはない。

(表2)

【0046】

【表2】

(A/min)

金属の種類	Cu	TiN	Ta	TaN	W	Ti
シュウ酸(0.1%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
クエン酸(5%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DHF(0.5%)	2	<1	<1	<1	<1	50

本洗浄プロセスを用いることで、ウエハの表面はWアラグやW配線とバリアメタル(TiN、Ti)にダメージを与えることなく、研磨粒子およびFeをはじめとする金属汚染を効果的に除去できる。

【0047】次いで、動作の説明に移る。図3に洗浄シーケンスのフローを示す。

【0048】Cu-CMP後のウエハは、洗浄装置のローダーで乾燥しないよう水中保管する。ウエハが乾燥すると研磨粒子が除去しにくくなるためである。また、ローダーの水は常に新しい純水が供給されることが好ましい。これは、ウエハ上に付着している酸化剤が水中に溶出し、配線Cuを腐食する恐れがあるためである。したがって、水中保管の他に、シャワーで常にウエハを濡らす保管方式を採用してもよい。

【0049】また、CuはW等に比べて腐食しやすいため、CMP後のウエハは速やかに洗浄処理できることが好ましく、CMP装置と洗浄装置はインライン化されていることが望ましい。

【0050】洗浄処理は、図4に示すように2段に分け行なう。

【0051】1段目処理ではアルミナ粒子を除去するために、アンモニア水(例えば0.001重量%)を用いて20sec~60secのブラシ洗浄処理をウエハ両面に対して施す。ブラシは、図4に示すようなロール式ブラシか、ディスク式でも良い。アンモニア水の供給方法としては、ブラシの上に滴下しても良く、ブラシ近傍のウエハ上に滴下しても良い。また、ブラシ内部に供給しても良い。

【0052】また、洗浄液には電解カソード水を用いても良い。例えば、純水を電気分解することによって得られるpHが7.0で酸化還元電位が-650mV(参照電極:AgCl)の純水電解カソード水を用いる。もしくは、微量のアンモニア水を電気分解して得られたpHが8.2で酸化還元電位が-770mVのアンモニア添加の電解カソード水を用いてもよい。また、純水または希アンモニア水に水素をバーリング法により溶存させた水素水溶液を用いてもよい。

【0053】アンモニア水による処理が終わった後、純水によるリーンスを5sec~20sec行なうことで、ウエハ両面のアンモニアを除去する。

表2 エッチング速度

【0054】2段目処理では表面の金属汚染を除去するためにシウ酸（例えば0.5%）によるスピン洗浄を施し、裏面はFPM（例えばHF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 100）でCu汚染ならびに余分なCu膜を除去する。洗浄時間は15sec～30sec程度で、この処理後に純水リーンスを10sec～30sec行なう。

【0055】薬液による洗浄時間とリーンス時間の合計が、1段目と2段目でほぼ同じになるように設定することで、待ち時間をなくすことができる。

【0056】1段目処理（アルカリ雰囲気）と2段目処理（酸霧雰囲気）の洗浄室は完全に分離することが望ましい。これは、塩の発生を防止するためである。

【0057】洗浄とリーンスが終了したウエハは、スピン乾燥してアンローダへ搬送される。

【0058】以上、Cu-CMP後洗浄を例に述べたが、W-CMPに対しても基本シーケンスは同じである。WはCuのように腐食、酸化しにくいため、CMP後はCuほど速やかに洗浄する必要はない。しかし、Wの場合も長時間水中放置するのではなく洗浄工程には早く進めることができるものと想定される。

#### 【0059】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に示すが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、ここに掲げた実施例、実験例、および比較例では、いずれのウエハにおいても、層間絶縁膜3として従来からのSi酸化膜を用いている。

#### 【0060】（実施例1）

##### Cu-CMP後洗浄

Cu-CMP後のウエハを水中に入れ、洗浄装置のローダによる乾燥を防いだ上で、インラインで速やかに洗浄処理を行なった。

【0061】洗浄処理は、図4に示すように2段に分けて行なった。

【0062】1段目処理ではアルミナ粒子を除去するために、アンモニア水（0.001重量%）を用いて20sec～60secのブラシ洗浄処理をウエハ両面に対して施した。ブラシは、図4に示すようなロール式ブラシを用いた。

【0063】アンモニア水による処理が終わった後、純水によるリーンスを5sec～20sec行なうことで、ウエハ両面のアンモニアを除去した。

【0064】2段目処理では表面の金属汚染を除去するためにシウ酸（0.5重量%）によるスピン洗浄を施し、裏面はFPM（HF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 100）でCu汚染ならびに余分なCu膜を除去した。洗浄時間は15sec～30sec程度で、この処理後に純水リーンスを10sec～30sec行なった。

【0065】1段目処理（アルカリ雰囲気）と2段目処理（酸霧雰囲気）の洗浄室は塩の発生を防止するため完全

に分離した。

【0066】洗浄とリーンスが終了したウエハを、スピン乾燥してアンローダへ搬送した。

【0067】（実施例2）実施例1と同様の条件下で、1段目処理に純水を電気分解することによって得られるpHが7.0で酸化還元電位が-650mV（参照電極：AgCl）の純水電解カソード水を用いた。

【0068】（実施例3）実施例1と同様の条件下で、2段目処理のシウ酸濃度を0.1重量%としたものを用いた。

【0069】（実施例4）実施例1と同様の条件下で、2段目処理に5重量%クエン酸を用いた。

【0070】（実施例5）エッティング防止の評価を行なうため、特に希薄なアンモニア水（0.0002重量%）を用いて1段目洗浄を行ない、そのちCu膜エッティングレート、残留粒子数を測定した。この操作は実施例2のカソード水についても行なった。

【0071】他に、便宜上通常の実施形態とやや異なる実験を行なった。これらは広義の実施形態に含まれるものとし、「実験例」とする。

【0072】（実験例1）実施例2のカソード水および実施例5に用いた希薄アンモニア水（0.0002重量%）を用い、10minの浸漬を行ない、エッティングによる単位長さ当たりのピットの形成状況を測定した。

【0073】（実験例2）1段目を実施例1と同様の条件とし、2段目の処理を2min浸漬処理とし、洗浄以下に示す有機酸（濃度：1重量%）を用いた。

【0074】シウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイイン酸、コハク酸、酒石酸、マロン酸

（比較例1）実施例1と同様の条件下で、1段目処理に1.8重量%アンモニア水を用いた。これについては実施例5および実験例1と同様の測定を行なった。

【0075】（比較例2）実施例4のクエン酸を、実施例1の裏面処理に用いた。

【0076】（結果その1）図5～図10に上記実施例1～5、実験例1、2および比較例1の結果を示す。

図5は実施例2、5、実験例1および比較例1に対するエッティング防止の評価結果である。実施例2および5では、アンモニアの濃度を低く抑えることで、Cu配線部分でのエッティングを抑えることが可能となっている。それらに対し、比較例1ではアンモニア濃度が高いため、Cu配線部分でのエッティングが顕著であった。

【0077】図6は上記実施例・比較例における残留汚染粒子数であり、3者に有意な差はなく、アンモニアの濃度を低く抑えても残留粒子の数を低く保つことが可能であることが示されている。

【0078】図7は実施例3、4について、最終的なK、Ca、およびCu（酸化物）による金属汚染の除去能力を評価したものである。実施例3（シウ酸0.1%）では金属汚染の除去および防止が効果的になされて

おり、実施例4（クエン酸5%）もやや劣るもの、実用的なレベルに達している。

【0079】図8は実施例1、2および比較例2について、様々な金属成分汚染除去能力を評価したものである。ここではバリア膜にTaを用いている。1段目（アンモニア水と純水電解カソード水）には有意な差はなく、2段目洗浄の有無による比較によりシュウ酸の各種金属汚染除去能力の高さが実証されている。

【0080】図9は実験例2の結果を洗浄前と対比したもので、Cuの除去性能がいずれのポリカルボン酸類においても良好であることが示されている。唯一、コハク酸のみ他より性能が低いが、洗浄時間や濃度を上げることで十分対応可能と考えられる。

【0081】図10は実施例1および比較例2について、ウエハ裏面の金属汚染（主にCu金属膜）の除去能力を評価したものである。裏面洗浄前に比べ、クエン酸洗浄（比較例2）ではK、Feなどの除去の効果があるものの、Cu金属膜に対しては効果が見られない。これに対し、本発明の実施例1では、FPMにより極めて効果的にCu膜を除去しうることが示された。

#### 【0082】（実施例6）

##### W-CMP後洗浄

Cu-CMP後洗浄と同様の方法で2段階に分けてW-CMP後のウエハを洗浄処理した。

【0083】1段目処理ではシリカ粒子を除去するために、アンモニア水（0.0001重量%）を用いてブラシスクラブ洗浄を施した。

【0084】2段目処理では表面の金属汚染を除去するためにシュウ酸（0.05重量%、0.1%、0.5%、1%、5%（いずれも重量%））によるスピinn洗浄を施した。

【0085】（比較例3）実施例5と同様の条件下で、2段目処理でクエン酸（0.05%、0.1%、0.5%、1%、5%（いずれも重量%））を用いた。

【0086】（結果その2）図11に実施例5および比較例3の表面Fe除去能力の評価を示す。実施例5においてはW配線部分でのエッチングが抑えられ、Fe汚染もほぼ除去された。一方、比較例3においては、かなり高濃度の洗浄液を用いてもFeによる汚染が残った。

#### 【0087】

【発明の効果】本発明によれば、高速ロジック系デバイスの配線形成に用いられるCu-CMPの後の表面洗浄に際して、希薄アンモニア水または電解カソード水を用いる1段目処理と、シュウ酸およびFPM（フッ酸過酸化水素水）による2段目処理を組合せることにより、Cu配線、Wプラグやバリア膜にダメージを与えることな

く、配線部以外へのCuやWの付着をはじめとする各種金属による汚染を効果的に除去した防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】Cu-CMP後のウエハ状態を示す模式図である。

【図2】W-CMP後のウエハ状態を示す模式図である。

【図3】本発明の洗浄シーケンスの一例を示すフローシートである。

【図4】本発明の洗浄操作の実施形態を示す概念である。

【図5】Cu膜ブラシ洗浄後のCu膜エッチング量およびピット数を示すグラフである。

【図6】Cu-CMP後洗浄後の残留粒子数を示すグラフである。

【図7】Cu-CMP後洗浄後のウエハ表面金属汚染濃度を示すグラフである。

【図8】Cu-CMP後のシュウ酸洗浄（ブラシ洗浄処理）による金属汚染の除去性を示すグラフである。

【図9】Cu-CMP後の各種キレート形成ジカルボン酸によるCu汚染の除去性を示すグラフである。

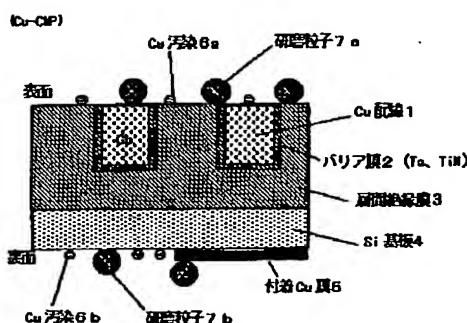
【図10】Cu-CMP後洗浄後のウエハ裏面金属汚染濃度を示すグラフである。

【図11】W-CMP後洗浄後のウエハ表面金属汚染濃度を示すグラフである。

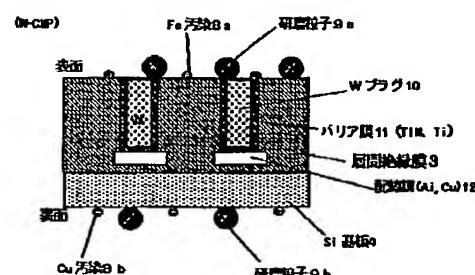
#### 【符号の説明】

- 1 Cu配線
- 2 バリア膜（Ta、TiN、TaN、TaSiN）
- 3 層間酸化膜
- 4 Si基板
- 5 付着Cu膜
- 6 a Cu汚染（ウエハ表面付着）
- 7 a 研磨粒子（ウエハ表面付着）
- 6 b Cu汚染（ウエハ裏面付着）
- 7 b 研磨粒子（ウエハ裏面付着）
- 8 a Fe汚染（ウエハ表面付着）
- 9 a 研磨粒子（ウエハ表面付着）
- 8 b Cu汚染（ウエハ裏面付着）
- 9 b 研磨粒子（ウエハ裏面付着）
- 10 Wプラグ
- 11 バリア膜（Ti、TiN）
- 12 配線膜（Al, Cu）
- 13 ウエハ
- 14 a ブラシ（ウエハ表面用）
- 14 b ブラシ（ウエハ裏面用）

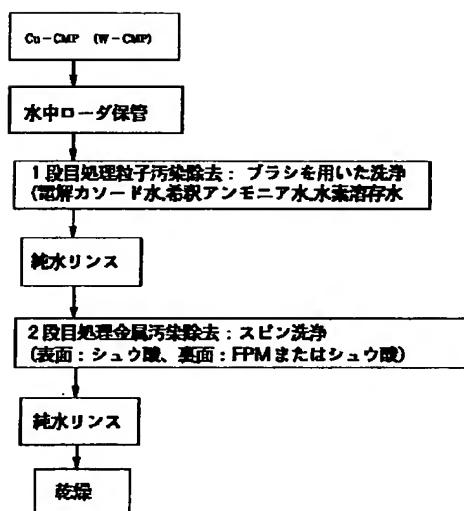
【図1】



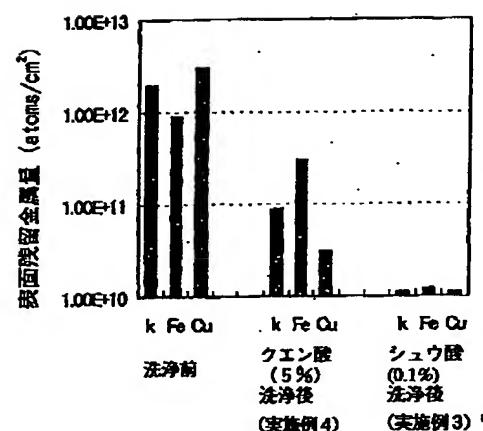
【図2】



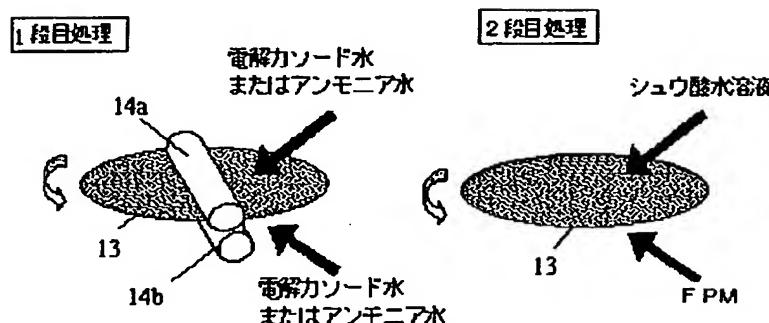
【図3】



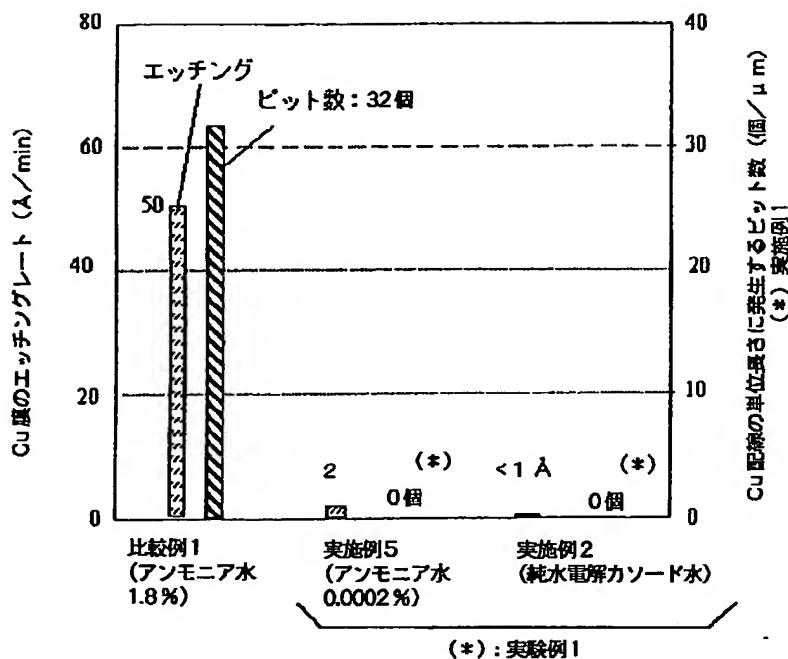
【図7】



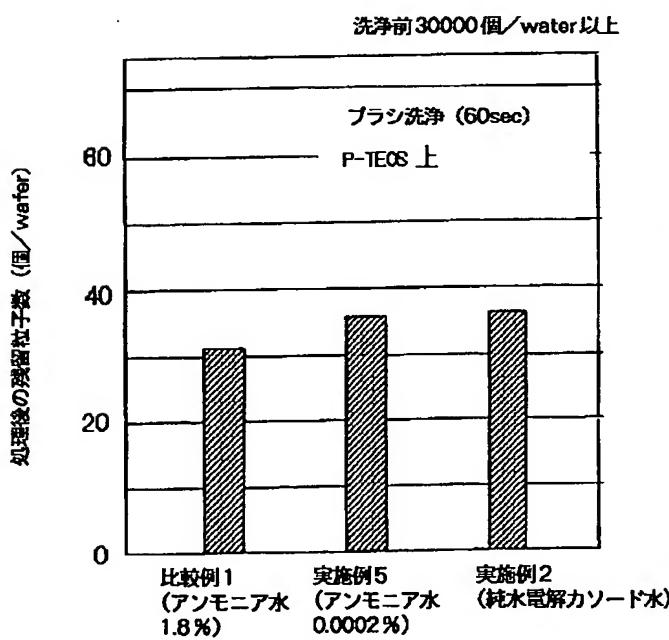
【図4】



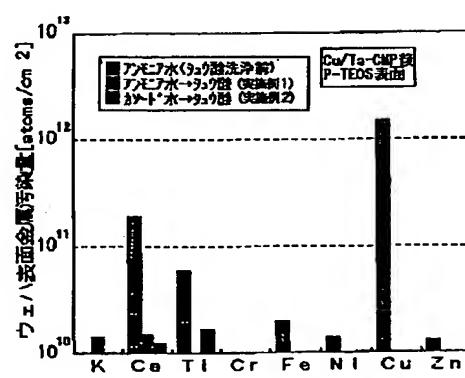
【図5】



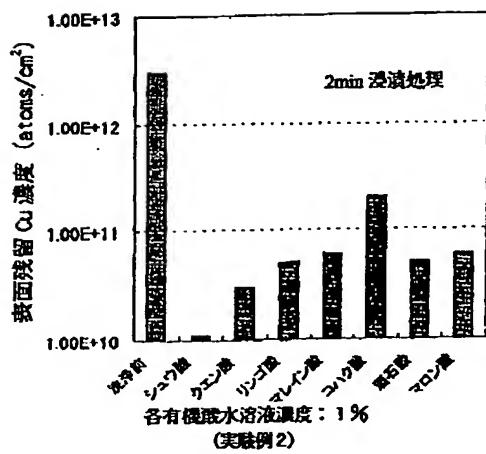
【図6】



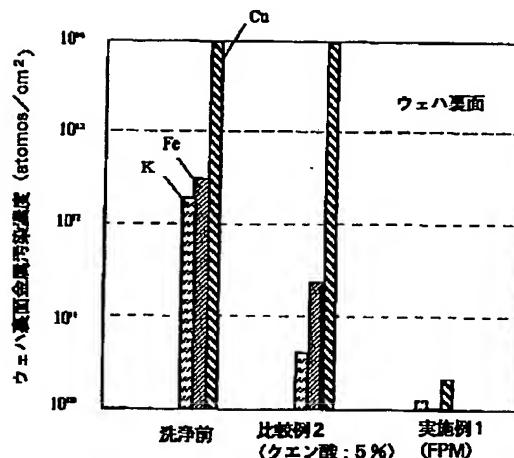
【図8】



【図9】



【図10】



【図11】

